



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년03월09일
(11) 등록번호 10-1714814
(24) 등록일자 2017년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/455 (2006.01) C08J 9/36 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
C23C 16/54 (2006.01) D06M 11/36 (2006.01)
D06M 11/45 (2006.01) D06M 11/53 (2006.01)
D06M 11/58 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7010021
(22) 출원일자(국제) 2010년09월15일
심사청구일자 2015년07월21일
(85) 번역문제출일자 2012년04월19일
(65) 공개번호 10-2012-0073280
(43) 공개일자 2012년07월04일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/048902
(87) 국제공개번호 WO 2011/037798
국제공개일자 2011년03월31일
(30) 우선권주장
61/244,696 2009년09월22일 미국(US)
61/244,713 2009년09월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001279453 A
JP2005306625 A
WO2008140578 A2

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
닷지 빌 에이치
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 4 항

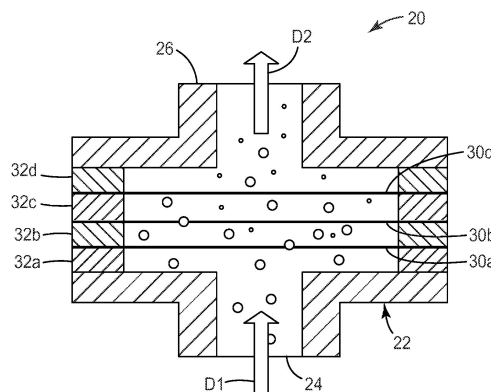
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 다공성 비세라믹 기판상에 원자층 증착 코팅을 도포하는 방법

(57) 요약

다공성 비세라믹 기판 기판상에 컨포멀 코팅을 증착하는 방법은 기판을 통해 반응성 기체를 유동시켜 뒤에 컨포멀 코팅을 잔류시키는 단계를 필요로 한다. 공정은 심지어 기판이 천연적인 소수성, 즉, 올레핀성 재료일 때, 기판의 내측 기공에 소수성 표면을 잔류시키는데 사용될 수 있다. 방법은 롤-투-롤 공정, 또는 배치 공정에서 사용될 수 있다. 후자 경우의 일부 적합한 실시 형태에서, 배치 반응기 및 컨포멀하게 코팅된 기판 또는 기판들은 전체적으로 최종 제품의 일부, 예를 들어, 필터 몸체 및 필터 요소의 일부가 각각 될 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

입구 및 출구를 갖는 반응기를 제공하는 단계;

다공성 비세라믹 기관이 출구로부터 입구를 분리하도록 하나 이상의 다공성 비세라믹 기관의 적어도 일부를 배치하는 단계 - 상기 다공성 비세라믹 기관은 롤-투-롤 공정에서 재료의 웨브 형태임 - ;

다공성 비세라믹 기관의 내측 표면에서 일련의 2회 이상의 자기-제한적 반응을 수행하여 내측 표면의 적어도 일부에 컨포멀 코팅을 형성하기 위하여 제1 및 제2 반응성 기체가 다공성 비세라믹 기관을 통해 출구로 유동하도록 제1 및 제2 반응성 기체를 입구에서 순차적으로 유입시키는 1회 이상의 반복(iteration)을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 수행하는 단계는 상기 내측 표면의 표면 에너지가 72 다인/cm 를 초과할 때까지 반복되는, 다공성 비세라믹 기관상에 컨포멀 코팅(conformal coating)을 증착하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다공성 비세라믹 기관은 다공성 중합체성 기관이고, 유입시키는 단계는 다공성 중합체성 기관의 용융 온도 미만의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 다공성 비세라믹 기관은 다공성 중합체 기관인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 컨포멀 코팅은 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 또는 이의 조합을 포함하는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 이 출원은 2009년 9월 22일자에 모두 출원된 미국 가특허출원 제61/244,713호 및 제61/244,696호에 대한 우선권을 주장하며, 그 개시 내용은 그 전체가 본 명세서에 참고로 인용된다.

[0003] 본 발명은 처리된 다공성 비세라믹 기판의 제조에 관한 것으로, 더 구체적으로는 이를 수행하기 위한 유동-관통 원자층 증착 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 원자층 증착 (ALD) 공정은 원래는 박막 전계발광 (TFEL) 평판 디스플레이용으로 개발되었다. 이들 막의 조성과 두께를 원자 수준으로 제어하면서 매우 얇고 컴포멀한 막을 제조하는 이의 능력으로 인해, 실리콘-계 마이크로อิเล็กทรอนิกส์ (웨이퍼)에 초점을 맞춰, ALD에 대한 관심이 수년에 걸쳐 상당히 증가했다. ALD는 또한, 자기-제한적 연속 표면 반응 공정으로 인해 높은 종횡비의 표면을 코팅하는 이의 능력이 잘 알려졌다. 그러나, 이러한 인 높은 종횡비의 표면을 코팅하는 공정의 능력은 반응성 기체를 이들 영역 내로 확산시키고 후속 전구체의 첨가에 앞서 완전히 퍼징하는데 필요한 시간이 문제다. 이 확산 문제는 이 기술이 다공성 재료로 확장되는 것을 상당히 방해하였다.

발명의 내용

[0005] 본 발명은 코팅되는 다공성 비세라믹 재료를 통하여 기체 모두를 통과시킴으로써 전술된 확산 문제점을 해결한다. 이는 기체가 목표 재료의 표면 내외에서 확산될 필요성을 배제시키고, 필요한 시간을 감소시키며, 내측 표면상에서 불완전한 코팅 커버리지(coating coverage)에 대한 가능성을 최소화시킨다.

[0006] 일 양태에서, 본 발명은 입구 및 출구를 갖는 반응기를 제공하는 단계; 다공성 비세라믹 기판이 출구로부터 입구를 분리하도록 하나 이상의 다공성 비세라믹 기판의 적어도 일부를 배치하는 단계; 다공성 비세라믹 기판의 내측 표면에서 일련의 2회 이상의 자기-제한적 반응을 수행하여 내측 표면에 컴포멀 코팅을 형성하기 위하여 제 1 및 제2 반응성 기체가 다공성 비세라믹 기판을 통해 출구로 유동하도록 제1 및 제2 반응성 기체를 입구에서 순차적으로 유입시키는 1회 이상의 반복(iteration)을 수행하는 단계를 포함하는, 다공성 비세라믹 기판상에 컴포멀 코팅(conformal coating)을 증착하는 방법을 제공한다.

[0007] 정의

[0008] 이 개시에 관하여, 용어 "다공성"은 기판이 이를 통해 적어도 기체가 통과할 수 있기에 충분한 개구(즉, "기공")를 포함하는 것을 의미한다.

[0009] 용어 "미세다공성"은 기체가 기공 내에서 기판을 통과할 수 있도록 기판이 1,000 마이크로미터 이하의 중간 내측 단면 치수("중간 기공 크기", 예를 들어, 원통형 기공의 경우 직경)를 갖는 기공을 포함하는 것을 의미한다. 선호되는 미세다공성 기판은 0.01 내지 1,000 마이크로미터, 바람직하게는 0.1 내지 100 마이크로미터, 심지어 더 바람직하게는 0.2 내지 20 마이크로미터, 및 가장 바람직하게는 0.3 내지 3 마이크로미터 또는 심지어 1 마이크로미터의 중간 기공 크기를 갖는 기공을 포함한다. 이 명세서 전체에 사용된 바와 같이, 중간 기공 크기는 ASTM 스탠더드 F316-03에 기재된 기포점 압력 측정 방법을 사용하여 측정되었다.

[0010] 용어 "비다공성(nonporous)"은 기판이 실질적으로 기공이 없는 것을 의미한다.

[0011] 컴포멀 코팅의 증착에 앞서 기판에 대한 용어 "비세라믹(non-ceramic)"은 기판이 무기 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 또는 그 외의 다른 세라믹 재료를 실질적으로 포함하지 않는 것을 의미한다. 선호되는 "비세라믹" 기판은 세라믹 재료가 완전히 없으며, 더 바람직하게는 섬유 유기 재료(예를 들어, 중합체성 섬유, 천연 섬유, 탄소 섬유, 및 등)로 본질적으로 구성되고, 심지어 더 바람직하게는 단지 유기 재료로만 구성된다.

[0012] 용어 "컴포멀 코팅"은 하부에 놓인 기판의 형태에 더 밀접하게 일치되고 이 기판에 잘 부착되는 재료의 상대적 으로 얇은 코팅을 의미한다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 방법에서 사용하기에 적합한 반응기를 통한 단면도를 도시한다.

도 2는 실시예 1의 실험 동안 공정 반복의 횟수와 비교하여 기판에 걸쳐서 압력 강하의 증가를 비교한 그래프를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 방법은 비세라믹 기판의 내측 표면의 적어도 일부에 컴포멀 코팅을 제공한다. 방법의 다수의 적합한

실시 형태에서, 컨포멀 코팅은 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 또는 이의 조합을 포함한다. 이들 경우에 금속은 다양한 종류일 수 있지만, 규소, 티타늄, 알루미늄, 지르코늄 및 이트륨이 특히 적합한 것으로 고려된다. 바람직하게는, 금속은 규소, 티타늄, 알루미늄이고, 더 바람직하게는 금속은 알루미늄이다. 일부 선호되는 실시 형태에서, 컨포멀 코팅은 산화알루미늄을 포함한다.

[0015] 원자층 제어 성장 기술에 의해 도포될 수 있는 코팅이 선호된다. 이러한 방식으로 쉽사리 도포되는 코팅들 중에는 이원 재료, 즉, 형태 $Q_x R_y$ 의 재료가 있으며, 여기서 Q와 R은 상이한 원자를 나타내고, x와 y는 정전기적으로 중성의 재료를 나타내는 수이다. 적합한 이원 재료들 중에는 다양한 무기 산화물(예컨대, 규소 이산화물 및 금속 산화물(예컨대, 지르코니아, 알루미늄, 실리카, 붕소 산화물, 이트리아, 아연 산화물, 마그네슘 산화물, TiO_2 및 등)), 무기 질화물(예컨대, 규소 질화물, AlN 및 BN), 무기 황화물(예컨대, 갈륨 황화물, 텅스텐 황화물 및 몰리브덴 황화물), 뿐만 아니라 무기 인화물이 있다. 추가로, 코발트, 팔라듐, 백금, 아연, 레늄, 몰리브덴, 안티몬, 셀렌, 탈륨, 크롬, 백금, 루테튬, 이리듐, 게르마늄 및 텅스텐을 포함하는 다양한 금속 코팅이 유용하다.

[0016] 자기-제한적 연속 코팅의 응용의 유용한 논의는 예를 들어, 미국 특허 제6,713,177호; 제6,913,827호; 및 제6,613,383호에서 찾을 수 있다.

[0017] ALD 반응의 분야에 잘 알려진 이들은 진술된 컨포멀 코팅을 형성하기 위하여 본 방법에 따르는 자기-제한적 반응의 경우 제1 및 제2 반응성 기체가 적합한 선택이라는 것을 쉽사리 결정할 수 있다. 예를 들어, 알루미늄 함유 화합물이 요구된다면, 트라이메틸알루미늄 또는 트라이아이스부틸알루미늄 기체가 두 반응성 기체 중 하나로서 사용될 수 있다. 요구된 알루미늄 함유 화합물이 알루미늄 산화물일 때, 반복에서 그 외의 다른 반응성 기체는 수증기 또는 오존일 수 있다. 요구된 알루미늄 함유 화합물이 알루미늄 질화물일 때, 반복에서 그 외의 다른 반응성 기체는 암모니아 또는 질소/수소 플라스마일 수 있다. 요구된 알루미늄 함유 화합물이 알루미늄 황화물일 때, 반복에서 그 외의 다른 반응성 기체는 황화수소일 수 있다.

[0018] 게다가, 알루미늄 화합물 대신에 규소 화합물이 컨포멀 코팅 내에서 요구된다면, 두 반응성 기체 중 하나의 반응성 기체는 예를 들어, 테트라메틸실란 또는 실리콘 테트라클로라이드일 수 있다. 상기 포함된 기준은 요구된 최종 결과에 따라 적합한 반응성 기체에 대한 추가 가이드선(guidance)을 제시한다.

[0019] 방법의 단일의 반복이 일부 목적을 위해 적합할 수 있는 분자 단일층을 만들 수 있을지라도, 방법의 다수의 유용한 실시 형태는 적어도 8회, 10회, 20회 또는 이보다 많은 반복으로 수행 단계를 반복할 것이다. 각각의 반복에 따라 컨포멀 코팅에 대한 두께가 증가된다. 따라서, 일부 실시 형태에서, 반복의 횟수는 다공성 비세라믹 기관 내에서 소정의 다공도 또는 평균 내측 기공 직경을 달성하기 위해 선택된다. 일부 실시 형태에서, 수행된 반복의 횟수를 제어함으로써, 컨포멀 코팅은 요구된 다공도(예를 들어, 요구된 평균 내측 기공 직경)를 달성하기 위하여 다공성 비세라믹 기관의 다공도를 제어가능하게 감소시키는데(예를 들어, 기관의 식별가능한 기공 크기를 제어함) 사용될 수 있다. 예를 들어, 컨포멀 코팅은 5% 이상, 25% 이상, 또는 심지어 50% 이상 정도로 다공성 비세라믹 기관의 다공도를 감소시킬 수 있다. 유사하게, 기관이 기공을 포함한다면, 컨포멀 코팅은 5 nm 이상 정도로 평균 내측 기공 직경을 감소시킬 수 있다.

[0020] 일부 응용에서, 방법을 적용하는 목적은 기관의 내측 표면에 친수성을 획득하기 위한 것이다. 이들 응용에서, 단계는 목표 표면 에너지, 예컨대 72 다인/cm(친수 특성의 하나의 통상적으로 사용된 정의)가 달성될 때까지 반복된다. 게다가, 출구에 가장 근접한 다공성 비세라믹 기관의 외측 표면은 또한 72 다인/cm 초과 표면 에너지를 갖는 것도 또한 선호될 수 있으며, 이들 환경에서 수행 단계는 목표가 달성될 때까지 반복되어야 한다. 이와는 달리, 일부 특수화된 실시 형태에서, 내측 표면이 친수성을 갖는 것이 선호될 수 있는 반면 출구에 가장 근접한 다공성 비세라믹 기관의 외측 표면은 소수성으로 유지된다(예를 들어, 72 다인/cm 미만).

[0021] 본 발명의 방법은 기관을 손상시키지 않는 임의의 유용한 온도에서 수행될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 방법은 예를 들어, 약 300°C 이하, 약 200°C 이하, 약 70°C 이하, 또는 심지어 약 60°C 이하의 온도에서 수행된다.

[0022] 방법의 다수의 유용한 실시 형태에서, 다공성 비세라믹 기관은 다공성 중합체성 기관이다. 이러한 실시 형태에서, 기관 또는 기공의 열변형이 야기되지 않도록 다공성 중합체성 기관의 용융 온도 미만의 온도에서 제1 및 제2 반응성 기체의 유입이 수행되는 것이 종종 적합하다. 예를 들어, 본 발명의 방법은 기관의 구조적 일체성을 위해 선호된다면 예를 들어, 300°C 미만에서 수행될 수 있다.

[0023] 다공성 중합체성 기관에 이 방법이 이용될 때, 미국 특허 출원 공보 제US 2008/0241503호에 언급된 열 유도 상

분리(TIPS; thermally induced phase separation), 증기 유도 상 분리(VIPS; vapor induced phase separation), 또는 유도 상분리의 코-캐스팅 방법과 같은 유도 상 분리 기술을 사용하여 다공성으로 만들어지는 기관을 사용하는 것이 적합할 수 있다.

[0024] 중합체성 재료로부터 다공성 기관을 형성하는 그 외의 다른 방법은 본 발명을 이용하는 당업자 자체에게 권고될 것이다. 예를 들어, 스티치본디드(stitchbonded) 또는 하이드로-인탱글드 웹(hydro-entangled web)와 같은 스테이플 부직포뿐만 아니라 멜트-블로운(melt-blown) 또는 스핀-본디드 웹(spun-bonded web)와 같은 스핀레이드 부직포(spunlaid non-woven)가 사용될 수 있다. 그 외의 다른 응용의 경우, 천연 섬유, 탄소 섬유, 플릿 금속(fritted metal), 또는 유리와 같은 비-중합체성 비세라믹 재료가 적합할 수 있다.

[0025] 본 발명은 다공성 중합체성 기관이 출구로부터 반응기의 입구를 분리하도록 적어도 하나의 다공성 비세라믹 기관의 적어도 일부를 배치하는 단계가 필요할지라도, 다공성 비세라믹 기관의 물리적 토폴로지(physical topology)를 제한하지 않는다. 최종 사용에 따라, 다공성 비세라믹 기관은 평평하거나, 주름지거나, 관형이거나, 얇은 중공 섬유의 형태이거나, 단일의 또는 포팅된 섬유 카트리지(potted fiber cartridge)와 같거나, 또는 임의의 그 외의 다른 유용한 형상일 수 있다.

[0026] 방법을 이용할 때, 제2 다공성 비세라믹 기관이 또한 출구로부터 입구를 분리하도록 적어도 제2 다공성 비세라믹 기관의 적어도 일부를 배치시킬 수 있고, 이것이 종종 적합하다. 3개 이상의 다공성 비세라믹 기관이 이 방법을 사용하여 동시에 연속적으로 처리될 수 있음은 입증되었다.

[0027] 다공성 비세라믹 기관은 배치 공정(batch process)에서 처리될 수 있거나, 또는 다공성 비세라믹 기관은 부정길이의 재료 웹의 형태일 수 있고, 배치 수단은 롤-투-롤 공정(roll-to-roll process)을 허용하는 유형일 수 있다. 이러한 롤-투-롤 공정은 스텝-앤드-리피트(step-and-repeat) 타입일 수 있거나, 또는 연속 모션 공정(continuous motion process)일 수 있다.

[0028] 방법의 일 적합한 변형에는 반응기 자체가 최종 사용자에게 의도된 제품으로 일체화되도록 배치 반응기 내에서 공정을 수행하는 것이다. 예를 들어, 반응기는 필터 몸체의 형태일 수 있고, 제 위치에 이의 컨포멀 코팅이 도포된 다공성 비세라믹 기관 및 필터 몸체 모두는 최종 사용자에게 판매되는 필터의 일부일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다수의 필터가 직렬 또는 병렬로 연결된 유동 경로 내에서 동시에 처리될 수 있다.

[0029] 다수의 적합한 실시 형태에서, 다공성 비세라믹 기관은 컨포멀 코팅이 내측 표면에 도포되면 이의 최종 사용자에게 적합하다. 그러나, 컨포멀 코팅에 대해 2차 공정을 수행하는 것이 종종 유용하다. 이는 반응기 내에서 또는 또 다른 적합한 장치 내에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 심지어 다공성 비세라믹 기관의 내측 표면이 친수성으로 만들어지는 경우에, 다공성 비세라믹 기관의 외측 표면 중 하나 또는 모두는 이들이 소수성으로 만들어지도록 최종 사이즈 코팅으로 처리될 수 있다. 이 기술은 예를 들어, 액체 수(liquid water)가 아닌 단지 기체와 수증기만을 통과시켜야 하는 기관내 삽관(endotracheal tube)용 벤트 필터(vent filter)를 제조하는데 사용될 수 있다.

[0030] 수행될 수 있는 또 다른 2차 공정은 컨포멀 코팅에 화학적 부분(chemical moiety)을 그래프팅하는 것이다. 예를 들어, 다공성 비세라믹 기관에 예를 들어, 폴리에틸렌이민 리간드 기와 바이구아니드 리간드 기로부터 선택된 그래프팅된 리간드 기를 포함하는, 본 발명에 따르는 이의 컨포멀 코팅을 제공하기 위해 추론될 수 있는 기술의 논의는 미국 특허 출원 공보 제US 2010/0075131호 및 제US 2010/0075560호에서 찾을 수 있다. 방사 또는 입자 에너지에 의한 그래프팅은 또한 실란과 같은 그 외의 다른 유용한 리간드, 항체와 같은 생리활성 부분, 킬레이트제, 및 촉매 코팅을 부착하기 위해 사용될 수 있다.

[0031] 본 발명의 방법에 따르는 컨포멀 코팅이 제공된 다공성 비세라믹 기관 자체는 다양한 용도에 적합하다. 예를 들어, 액체 및 기체 모두의 여과는 처리된 기관을 사용함으로써 향상될 수 있다. 예를 들어, 물 여과에 대해, 친수성을 다공성 필터 요소에 제공하는 컨포멀 코팅은 필터를 통해 유동을 증대시키고 저항성을 감소시키도록 작용할 수 있다. 이는 필터가 중력 유동 상태 및 저압 응용 하에서 사용될 때 특히 유용하다. 특정 효과를 구현하기 위하여 컨포멀 코팅뿐만 아니라 기공의 물리적 크기 및 간격이 선택될 수 있다. 예를 들어, 다공성 비세라믹 기관은 액체가 특정 압력 하에서 개구를 통과하는 것을 방지할 수 있는, 즉 "리퀴드 홀드 아웃(liquid hold out)"의 섬유간 간격을 갖는 미세 섬유 멜트블로운 또는 나노파이버 웹일 수 있다.

[0032] 전술된 바와 같이 특정 컨포멀 코팅은 본 발명에 따라 제조된 필터 요소 내에서의 형성으로부터의 스케일 침전물(scale deposit)을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 이는 2차 공정에서 스케일 재료와 부합성을 감소시키도록 설계된 코팅을 도포함으로써 수행될 수 있다. 은 또는 그 외의 다른 항균 재료가 또한 여과되는 액체를 처

리하거나 또는 다공성 비세라믹 기관의 표면에서 생체막의 형성 또는 성장의 저지를 돕기 위해 기술된 코팅 일부에 결합될 수 있다. 게다가, 예를 들어, 2차 처리가 없는 금속 산화물 코팅 자체에 따라 이러한 필터는, 고온 수 또는 수/스팀을 수반하는 응용을 잠재적으로 가능하게 하는, 더 높은 서비스 온도에서 작동될 수 있는 것으로 여겨진다.

[0033] 물 및 이의 용액 이외에 그 외의 다른 액체의 여과는 또한 본 발명에 따라 처리된 기관으로부터 득이 될 수 있다. 예를 들어, 더 높은 서비스 온도를 가능하게 하는 컨포멀 코팅은 가열된 오일의 여과를 가능하게 할 수 있다. 일부 컨포멀 코팅은 산성 또는 높은 pH 환경에서 화학적 저항성을 제공할 수 있다. "심도 여과(depth filtration)"를 제공하고, 상이한 화학적 오염물을 흡수하거나 또는 제한하기 위해 이들을 개작시키는 본 발명의 변형예가 각각 제공된 몇몇의 필터 요소를 갖는 필터가 제공될 수 있다.

[0034] 전술된 처리 자체는 또한 공기 여과의 응용에 적합해진다. 전술된 바와 같이, 컨포멀 코팅은 또한 공기 여과 응용에서 더 높은 서비스 온도를 가능하게 할 수 있다. 충분한 반복으로 인해, 공기 필터는 예를 들어, 디젤 배기의 여과의 경우 충분한 열 저항성이 본 발명에 따라 제공될 수 있는 것으로 고려된다. 2차 항균성, 흡착성, 또는 촉매 코팅이 예를 들어, 신체 보호 장구로서 또는 생의학적 용도의 마스크로서 사용하기 위한 펠트-블로운 기관에 적합할 수 있다. 예를 들어, 나노-금 촉매(nano-gold catalyst)가 컨포멀 코팅에 결합되어 보호 마스크 내의 일산화탄소 제거제로서 작용할 수 있다.

[0035] 여과 이후, 본 발명의 방법 자체는 다공성 단열재의 처리에 적합하다. 2차 공정에서 도포된 항균성 재료는 예를 들어, 습한 환경에서 생물학적 오염에 대한 가능성을 감소시킬 수 있다. 충분한 반복에 따라, 난연 특성을 갖는 단열재가 제공될 수 있는 것으로 고려된다.

[0036] 게다가, 특히 2차 공정에서 추가된 생체적합화 층을 포함하는 본 발명에 따르는 다공성 비세라믹 기관은 다양한 의료 응용에 대한 조직 스캐폴드(tissue scaffold)를 위해 사용될 수 있는 것으로 고려된다.

[0037] 본 발명에 따라 제조된 특정 다공성 비세라믹 기관은 일부 응용에 대해 특히 적합할 수 있다. 예를 들어, 친수성으로 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 여과의 응용, 음이온 교환 막(anion exchange membrane)을 위한 기관, 기관내 삽관용 벤트 필터, 및 식품 안정성을 위한 샘플 제조 장치에 대해 특히 적합할 수 있으며, 친수성으로 제조된 나일론은 단백질 정제 및 수 정화(예를 들어, 쿼트 실란(quat silane)의 부착을 통해)의 응용에 특히 적합할 수 있고, 친수성으로 제조된 부직포는 감염 방지를 위한 클리닝 와이프(cleaning wipe), 심도 여과 및 식품 안정성을 위한 샘플 제조 장치와 같은 응용에 특히 적합할 수 있다.

[0038] 이제, 도 1을 참조하면, 본 발명과 함께 사용하기에 적합할 수 있는 반응기(20)를 통한 단면도가 도시된다. 도시된 반응기(20)는 본 발명과 연관된 배치 공정(batch process)에 적합하고, 입구(24) 및 출구(26)를 포함하는 반응기 몸체(22)를 갖는다. 입구(24) 및 출구(26)는 D1 방향으로 입구(24)에 유입된 반응성 기체가 다공성 비세라믹 기관(30a, 30b, 30c)들간의 일부 모두를 통과하여 D2 방향으로 출구(26)에 대해 이의 경로가 형성되도록 다공성 비세라믹 기관(30a, 30b, 30c)의 3개의 별개의 부분의 마주보는 측에 형성된다. 도시된 실시 형태에서, 편리하게 기관(30a, 30b, 30c)의 일부는 당업자가 이 목적을 위해 사용될 수 있는 그 외의 다른 방법을 인식할 지라도 양면 플랜지(32a, 32b, 32c, 32d)에 의해 이의 예지에서 고정된다.

[0039] 실시예

[0040] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양 뿐만 아니라 기타 조건이나 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0041] 샘플의 표면 에너지를 시험하는 방법

[0042] ALD 코팅된 다공성 비세라믹 기관의 몇몇의 샘플이 실시예에 따라 하기에 기술된다. 샘플의 표면 에너지가 언급된 곳에서의 자료가 하기 방식으로 획득되었다: 다인 시험 용액(dyne test solution)을 다양한 수준으로 획득하였다. 30 다인/cm 내지 70 다인/cm의 수준 범위의 ASTM 스탠더드 D-2578에 따르는 용액을 미국 위스콘신 메쿠온 소재의 켄코, 엘엘씨(Jemco, LLC)로부터 구매하였다. 72 다인/cm 내지 86 다인/cm의 수준 범위의 용액을 총 25 그램의 용액을 만들기 위해 충분한 탈이온수와 표 1에 예시된 양의 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 를 혼합함으로써 제조하였다.

[0043] [표 1]

형성된 다인 시험 용액의 수준(다인/cm)	총 25 그램의 용액을 형성하기 위해 탈이온수에 첨가된 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 그램
72	0.00
74	2.26
76	4.93
78	7.39
80	9.56
82	11.40
84	12.94
86	14.24

[0044]

[0045]

이들 다인 시험 용액을 사용함으로써, 후술된 바와 같이 시험을 요하는 기관을 ASTM 스탠더드 ASTM D7541-09의 섹션 12에서 언급된 낙하 시험에 적용하였다.

[0046]

기관 A의 제조

[0047]

미국 특허 제5,120,594호(프로진스키(Mrozinski)) 및 미국 특허 제4,726,989호(프로진스키)에 기재된 바와 같이 일반적으로 열 유도 상 분리(TIPS) 공정을 사용하여 미세다공성 폴리프로필렌 기관을 제조하였다. 더 구체적으로, 유해 폴리프로필렌/광유 블렌드를 제조하여 재료가 고-액 상 분리를 겪는 평활한 칠링된 캐스팅 휠 내로 압출하였다. 이 재료의 연속적인 기관을 수집하고 1,1,1-트라이클로로에탄 조를 통과시켜 광유를 제거하였다. 이에 따라 형성된 미세다공성 폴리프로필렌 기관은 244 μm (9.6 밀)의 두께를 가졌다. 그 뒤, ASTM 스탠더드 F316-03에 따라 미세다공성 폴리프로필렌 기관을 시험하였고, 0.90 μm 의 거품점 기공 크기에 대응하는 69.7 kPa (10.11 psi)의 아이소프로판올 알코올 거품점 압력을 갖는 것으로 밝혀졌다. 게다가, 이는 83.3%의 다공도 및 477 L/(m²-h-kPa)의 순수(pure water)의 투과성을 가졌다. 29 다인/cm의 표면 에너지를 갖는 기관은 강 소수성이었다.

[0048]

기관 B의 제조

[0049]

미국 조지아 알파레타 소재의 솔베이 어드밴스드 폴리머즈 엘.엘.씨.(Solvay Advanced Polymers, L.L.C.)에 의해 상표명 및 등급 지정 할라(HALAR) 902로 상용 입수가능한 에틸렌-클로로트라이플루오로에틸렌 공중합체(ECTFE)로부터 또 다른 미세다공성 기관을 제조하였다. 이는 미국 특허 출원 공보 제US 2009/0067807호에 기재된 바와 같이 일반적으로 TIPS 공정에 의해 수행되었다. 더 구체적으로, 용융물 펌프, 넥 튜브(neck tube), 및 물이 채워진 급팽조 위에 위치한 패턴화된 캐스팅 휠 위에 위치하는 시팅 다이(sheeting die)가 구비된 이축 압출기를 사용하여 미세다공성 ECTFE 기관을 제조하였다. 이 설비(set-up)를 사용하여, ECTFE, 희석액, 및 용매를 포함하는 캐스팅 도프의 용융 압출; 도프의 캐스팅 및 그 뒤 켄칭; 희석액을 제거하기 위한 용매 세척; 용매를 제거하기 위한 건조; 및 생성된 기관의 48 μm (1.9 밀) 최종 두께로의 둘 연신에 의해 미세다공성 ECTFE 기관을 제조하였다. 미세다공성 ECTFE 기관을 그 뒤 ASTM 스탠더드 F316-03에 따라 시험하였다. 이는 48 L/(m²-h-kPa)의 순수 투과성, 65.3%의 다공도 및 0.34 μm 의 거품점 기공 크기에 대응되는 186.1 kPa (26.99 psi)의 아이소프로필 알코올 거품점 압력을 갖는 것으로 밝혀졌다. 37 다인/cm의 표면 에너지를 갖는 막은 소수성이었다.

[0050]

기관 C의 제조

[0051]

다음과 같이 또 다른 미세다공성 기관, 부직(멜트블로운) 폴리프로필렌 웨브를 제조하였다. 종래의 기술, 특히 다이로부터 30.5 cm(12 인치)의 거리에 설정된 수집 드럼을 향하여 나발 리서치 랩(Naval Research Lab; NRL) 유형의 25.4 cm(10 인치) 폭의 멜트블로잉 다이를 통해 0.96 g/초(7.6 lb/시간)의 속도와 285°C의 용융 온도(공칭)에서 용융된 폴리프로필렌의 압출을 사용하여 멜트블로운 웨브를 형성하기 위해 미국 텍사스 휴스턴 소재의 토탈 페트로케미컬(Total Petrochemical)로부터의 토탈(TOTAL) 3960으로서 상용 입수가능한 폴리프로필렌 펠릿을 사용하였다. 생성된 웨브는 305 cm/분 (10 ft/분)으로 수집되었다. 관찰된 평량은 67 g/m²이었다. 공기 온도 및 속도를 7.9 미크론의 유효 섬유 직경(EFD)을 달성하도록 조정하였다. 이 EFD는 문헌[Davies, C.N., "The Separation of Airborne Dust and Particles," Institution of Mechanical Engineers, London Proceedings 1B, 1952.]에 기재된 방법에 따라 계산되었다.

[0052]

기관 D의 제조

[0053]

미국 메인 비드포드 소재의 파이버 머테리얼즈, 인코포레이티드(Fiber Materials, Inc.)로부터 "그레이드 지에 이치(GRADE GH)"로서 상용 입수가능한, 6.35 mm(0.25 인치)의 공칭 두께를 갖는 그래파이트 펠트의 형태인 또 다른 미세다공성 기관을 수득하였다.

- [0054] 기관 E의 제조
- [0055] 미국 미네소타 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니로부터 "1210NC"로서 상용 입수가 가능한 E-글라스 매트(의 형태인 또 다른 미세다공성 기관을 수득하였다.
- [0056] 반응기
- [0057] 미국 뉴햄프셔 윌턴 소재의 킴볼 피직스 인코포레이티드(Kimball Physics Inc.)로부터 콘플랫 더블 사이드 플랜지(ConFlat Double Side Flange)(600-400-D CF)로서 상용 입수가 가능한 3개의 15.24 cm(6 인치) 직경의 양면 플랜지를 사용하여 일반적으로 도 1에 도시된 바와 같은 반응기를 제조하였다. 하나의 0.32 cm(1/8 인치) 엔피티(NPT) 측 홀을 갖는, 킴볼 피직스 인코포레이티드로부터 하나의 15.24 cm(6 인치) 직경의 콘플랫 더블 사이드 플랜지(600DXSP12)를 업스트림 측으로 되는 것 위에서 플랜지의 이 스택에 부착하였다. 미국 메사추세츠 앤도버 소재의 엠케이에스 인스트러먼트즈(MKS Instruments)로부터 상용 입수가 가능한, 바라트론(Baratron)(1.33 kPa(10 토르)) 압력 게이지를 부착하기 위해 이 측 홀을 사용하였으며, 이에 따라 공정 동안 압력이 모니터링될 수 있다. 킴볼 피직스 인코포레이티드로부터 상용 입수가 가능한 15.24 cm(6 인치) 직경의 콘플랫 제로-렌스 리듀서 플랜지(ConFlat Zero-Length Reducer Flange)(600x275-150-0-T1)로 각각의 단부상에서 요소의 이 스택을 덮었다. 스택 내의 접합 지점 각각에서, 우수한 진공 씨일을 만들기 위해 적합한 크기의 구리 개스킷을 사용하였다.
- [0058] 요소의 이 스택에 대해, 입구 측에 우선 7 cm(2.75 인치) 직경의 콘플랫 더블 사이드 플랜지(ConFlat Double Side Flange)(275-150-D CF)를 부착하였고, 그 후 2개의 0.32 cm(1/8인치) 엔피티 사이드 홀(NPT Side Hole)(2 측 홀 대 표준 1 측 홀에 대해 개질된 275DXSP12)을 포함하는 7cm(2.75 인치) 직경의 콘플랫 더블 사이드 플랜지를 부착하였고, 추가로 그 후 7cm(2.75 인치) 직경의 콘플랫 솔리드/블랭크 플랜지를 부착하였다. 후술되는 바와 같이, 반응성 기체를 유입시키기 위해 2개의 측 홀을 사용했다.
- [0059] 요소의 이 스택에 대해, 우선 출구 측에 25 아이에스오 투 275 씨에프 리듀서(25 ISO to 275 CF Reducer)(QF25X275)를 부착하였다. 또한 자체적으로 25 아이에스오 투 275 씨에프 리듀서가 장착된 275 콘플랫 4 웨이 크로스(275 ConFlat 4 way Cross)(275-150-X)의 바닥에 그 요소를 연결하였다. 이 방법에 따라 샘플 적재 및 제거의 경우 지지 시스템으로부터 주 반응기 몸체의 더 빠른 제거를 위한 더 용이한 설치가 허용된다. 그 뒤, 진공원 및 제어부용 게이트 밸브, 바이패스 샘플링(bypass sampling)을 포함하는 에스알에스 피피알300 잔여 기체 분석기(SRS PPR300 Residual Gas Analyzer) 및 포스트 막 압력 판독기(post membrane pressure readout)용 엠케이에스 바라트론(MKS Baratron)(1.33 kPa (10 토르)) 게이지가 장착된 가요성 스테인리스 스틸 진공 호스에 의해 엑스디에스-5 스크롤 펌프(XDS-5 Scroll pump)(퍼징 능력이 탑재됨)에 275 콘플랫 4 웨이 크로스(275 ConFlat 4 way Cross)를 연결하였다. 감소된 펌핑을 허용하지만 또한 표면 처리 동안에 더 높은 반응기 압력을 허용하기 위해 2차 펌핑 라인으로서 유용한 것으로 밝혀진, 0.16 cm(1/16 인치)의 드릴링된 오리피스를 갖는 밸브형 러핑(roughing line)/바이패스 라인을 게이트 밸브 둘레에 설치하였다.
- [0060] 전술된 바와 같이, 7 cm(2.75 인치) 직경의 콘플랫 더블 사이드 플랜지 내에 0.32 cm(1/8 인치) 엔피티 측 홀(NPT side hole)과 함께 제1 및 제2 반응성 기체용 입구를 배치하였다. 그의 자체 포트에 제1 및 제2 반응성 기체 각각이 유입됨에 따라, 입구 라인에서 발생하는 반응의 임의의 가능성이 최소화된다. 게다가, 포트로부터 기체의 연속적인 정방향 유동을 유지시켜 제1 반응성 기체용 공급 라인 내로 임의의 제2 반응성 기체의 역유입(back streaming)이 없도록 보장하기 위하여 라인 내로 공정 질소(N₂)의 추가를 허용하는 "T" 연결부에 제1 반응성 기체용 입구 라인을 설치하였다.
- [0061] 제1 및 제2 반응성 기체용 입구 라인의 원하지 않은 교차 오염에 대한 추가 보호로서, 제1 반응성 기체용 라인을 상폐형 밸브(normally closed valve)를 통해 지향시켰고, 제2 반응성 기체용 라인을 상개형 밸브(normally open valve)를 통해 지향시켰다. 2개의 라인이 둘 모두 동시에 전구체 기체를 반응기에 첨가하지 않는 것을 보장하기 위해, 이들 제어 포트, 2개의 밸브를 동일한 스위치에 의해 동시에 작동되도록 설정하였다.
- [0062] 전구체 기체 각각의 유동 속도를 정밀하게 제어하기 위하여 에스에스 미터링 벨로우즈-셀드 밸브(SS Metering Bellows-Sealed Valve) 유형의 인-라인 니들 밸브(in-line needle valve)가 장착된 개별적인 밸빙 시스템(valving system)에 의해 라인 각각을 2차적으로 온 및 오프를 제어하였다. 각각의 이들 미터링 밸브의 업스트림에는 미국 오하이오 솔론 소재의 스웨겔록 컴퍼니(Swagelok Company)로부터 상용 입수가 가능하고, 316엘 브이아이 이엠/브이에이알 유에이치피 다이어프램-셀드 밸브(316L VIM/VAR UHP Diaphragm-Sealed Valve)로서 상용 입수가 가능한 유동 제어 밸브가 있었다. 각각의 이들 유동 제어 밸브의 업스트림에는 미국 미주리 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터 카탈로그 번호 제Z527068로 상용 입수가 가능한, 300 mL 용량의 스테

인리스 스틸 버블러(bubbler)의 형태인 반응성 기체 공급 탱크가 있었다. 전술된 바와 같이, 이 반응기/장치는 반응기의 온도 및 이의 기체 공급을 제어하기 위해 종래의 유형의 다양한 밴드 히터(band heater), 가열 테이프(heating tape) 및 카트리지 히터가 설치되었다.

[0063] 본 명세서에서 컴포지트 코팅을 갖는 다공성 기관의 예시적 실시 형태가 전술되었고, 이어지는 실시예에 의해 하기에 추가로 예시되며, 이는 어떤 경우에도 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 반면에, 다양한 다른 구현예, 개질 및 그의 균등물이 사용될 수 있으며, 당업자라면 본 명세서의 상세한 설명을 읽은 후에, 본 개시의 사상 및/또는 첨부된 특허청구범위의 범주로부터 벗어남이 없이 이것을 떠올릴 수 있음이 분명하게 이해되어야 한다.

[0064] 실시예 1

[0065] 기관 A로서 전술된 다공성 폴리프로필렌 막으로부터 디스크 컷(disc cut)을 지지하기 위해 반응기의 양면 플랜지 각각을 사용하였다. 양면 테이프로 구리 개스킷에 디스크를 부착시키고 15.24 cm(6 인치) 직경의 콘플랫 더블 사이드 플랜지들 사이의 통상적인 밀봉 위치에 구리 개스킷을 배치시킴으로써 반응기의 내측에 디스크의 3개의 샘플 각각을 배치시켰다. 반응기 몸체를 형성하기 위해 반응기가 함께 밀봉되고 죄어짐에 따라, 콘플랫 더블 사이드 플랜지 씨일은 막을 침투하고 종래의 구리 개스킷 밀봉 기구에 의해 공기가 새지 않는 씨일을 형성하였다. 이 밀봉된 반응기 벽은 또한 막을 제 위치에 보유하는 것을 도왔고, 임의의 반응성 기체가 막을 우회하는 것을 방지하기 위해 막의 에지를 밀봉하였다.

[0066] 그 뒤, 전술된 바와 같이 막으로 반응기를 제 위치에 진공 및 기체 처리 시스템에 부착하였다. 미국 미주리 세인트 루이스 소재의 시그마-알드리치로부터 카탈로그 번호 257222로서 상용 입수가능한, 트라이메틸알루미늄(TMA) 97%로 제1 반응성 기체 공급 탱크를 충전하였다. 시그마-알드리치로부터 카탈로그 번호 320072로서 상용 입수가능한 에이씨에스(ACS) 시약 수(reagent water)로 제2 반응성 기체 공급 탱크를 충전하였다. 진공 상태에서 진공 바이패스 밸브에 의해 시스템을 0.13 kPa 내지 1.33 kPa(1 토르 내지 10 토르)의 압력으로 서서히 가했다. 진공이 완전히 빠지면, 진공 시스템이 여전히 작동되는 상태에서, 대기 기체 및/또는 오염물과 잔여 초과 수를 제거하기 위해 10 내지 25 sccm의 유동 속도로 N_2 퍼지로 반응기를 플러싱하였다. 이러한 동안에, 히터로 반응기, 제1 및 제2 입구 라인 및 퍼지 기체 라인을 50°C로 가열하였다. 유사하게, 제1 기체 공급 탱크를 30°C로 가열하였다.

[0067] 시스템을 퍼징하고 히터를 이의 각각의 설정 지점에서 안정화한 후에, 제1 반응성 기체 공급 탱크로부터 제1 반응성 기체를 배출하였다. 제1 반응성 기체 라인 상에서 니들 밸브를 조정하여 진공 시스템의 영향을 받는 기체 유동이 디스크를 통하여 출구로 흐르는 1 내지 25 sccm의 N_2 등가 유동 속도와 대응되었다. 제1 반응성 기체로 3개의 디스크의 표면을 완전히 침윤시킨 후(최종 막을 빠져나가는 부산물 기체의 감소 및 전구체의 존재 상태에서 RGA에 의해 탐지된 바와 같이), 제1 반응성 기체의 유동이 종료되고, 시스템을 10 내지 25 sccm의 유동 속도로 N_2 퍼지로 재차 플러싱하였다. 퍼지가 완료되면, 재차 3개의 디스크가 완전히 침윤될 때까지 유사한 방식으로(상이한 포트라할지라도) 제2 공급 탱크로부터 제2 반응성 기체를 배출하였다. 10 내지 25 sccm의 유동 속도로 N_2 퍼지기의 또 다른 플러싱을 수행하였다. 추가, 즉 제1 반응성 기체-퍼지-제2 반응성 기체-퍼지의 이 사이클을 지속시켰고, 디스크에 35회 반복하였다.

[0068] 각각의 반복의 완료 시에, 디스크의 입구 측과 출구 측 사이의 반응기 내의 압력 차이가 건조 질소로의 최종 퍼지의 종료 시에 관찰되었다. 일정한 기체 유동 속도로 막 전체에 걸쳐서 산화 알루미늄을 첨가함으로써 야기되는 차압(delta Pressure)을 측정하기 위해 이 데이터를 기록하였다. 사이클이 진행됨에 따라 막에 걸쳐서 공정 기체에 대한 압력의 탐지가능한 증가가 있었다는 것이 밝혀졌다. 이 차압의 증가는 도 2에 도시된 그래프에 의해 예시된다.

[0069] 35회 반복이 수행된 후, 반응기를 개방하였고, 샘플 A의 3개의 디스크 각각의 표면 에너지를 평가하였다. 각각의 디스크는 높은 정도의 친수성을 나타내는 86 다인/cm 초과 표면 에너지를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0070] 실시예 2

[0071] 사용된 기관이 기관 A 대신에 기관 B인 것을 제외하고 일반적으로 실시예 1의 절차에 따라 실험을 수행하였고, 반응기, 제1 및 제2 입구 라인, 및 퍼지 기체 라인을 히터로 60°C로 가열하였고, 반복 횟수는 35 회 대신에 20 회였다. 20회의 반복이 수행된 후, 반응기를 개방하였고 샘플 B의 3개의 디스크 각각의 표면 에너지를 평가하였다. 각각의 디스크는 높은 정도의 친수성을 나타내는 86 다인/cm 초과 표면 에너지를 갖는 것으로 밝혀졌다.

다.

[0072] 실시예 3

[0073] 사용된 기관이 기관 A 대신에 기관 C인 것을 제외하고 일반적으로 실시예 1의 절차에 따라 실험을 수행하였고, 반응기, 제1 및 제2 입구 라인, 및 퍼지 기체 라인을 히터로 60℃로 가열하였고, 반복 횟수는 35 회 대신에 17 회였다. 17회의 반복이 수행된 후, 반응기를 개방하였고 샘플 C의 3개의 디스크 각각의 표면 에너지를 평가하였다. 각각의 디스크는 높은 정도의 친수성을 나타내는 86 다인/cm 초과의 표면 에너지를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0074] 실시예 4

[0075] 사용된 기관이 기관 A 대신에 기관 D인 것을 제외하고 일반적으로 실시예 1의 절차에 따라 실험을 수행하였고, 반응기를 히터로 60℃로 가열하였고, 제1 및 제2 입구 라인과 퍼지 기체 라인을 히터로 70℃로 가열하였고, 반복 횟수는 35회 대신에 20 회였다. 20회의 반복이 수행된 후, 반응기를 개방하였다. 기관이 코팅되었는지를 확인하기 위해 X-선 분석을 수행하였다.

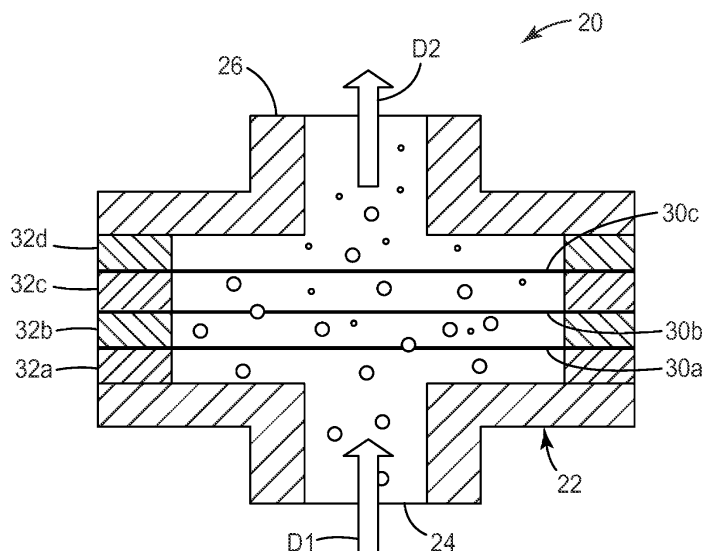
[0076] 실시예 5

[0077] 사용된 기관이 기관 A 대신에 기관 E인 것을 제외하고 일반적으로 실시예 1의 절차에 따라 실험을 수행하였고, 반응기를 히터로 60℃로 가열하였고, 제1 및 제2 입구 라인과 퍼지 기체 라인을 히터로 70℃로 가열하였고, 반복 횟수는 35 회 대신에 20 회였다. 20회의 반복이 수행된 후, 반응기를 개방하였다. 기관이 코팅되었는지를 확인하기 위해 X-선 분석을 수행하였다.

[0078] 본 명세서에 언급된 간행물의 완전한 개시는 각각이 개별적으로 포함되는 것처럼 전체적으로 참고로 포함되었다. 본 발명의 범주 및 취지를 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 다양한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명을 본 명세서에 설명된 예시적 실시 형태 및 실시예로 부당하게 제한하려는 것이 아니며, 그러한 실시예 및 실시 형태는 본 명세서에서 하기와 같이 설명된 특허청구범위에 의해서만 제한하려는 본 발명의 범위와 함께 단지 예로서 제시된다는 것을 이해하여야 한다.

도면

도면1



도면2

